

## © EPODOC / EPO

PN - JP4359075 A 19921211  
 TI - THERMOSETTING AQUEOUS COATING COMPOUND COMPOSITION  
 FI - C08G59/14+NHB ; C09D163/00+PJA ; C09D163/00+PJX ; C09D163/00+PKL ; C09D167/02+PKY ;  
     C09D175/00+PHP ; C09D175/00+PHW ; C09D175/06+PHQ ; C08G59/14 ; C09D175/00 ; C09D175/06 ;  
     C09D163/00 ; C09D167/00  
 PA - KANSAI PAINT CO LTD  
 IN - INOUE YUTAKA; NISHIDA REIJIRO; HARAKAWA HIROMI; KASARI AKIRA  
 AP - JP19900417018 19901228  
 PR - JP19900417018 19901228  
 DT - I

## © WPI / DERWENT

AN - 1993-031737 [04]  
 TI - Aq. heat curable paint compsn. with high storage stability - comprising polyester resin contg. hydroxy and carboxylic acid gps., a quat. ammonium cpd. and an alicyclic epoxide  
 AB - J04359075 The paint compsn. comprises mainly (A) polyester resin contg. OH and COOH gps.; (B) an alicyclic epoxide and (C) a quat. ammonium cpd..  
     - (A) comprises (A1) a cpd. contg. a functional gp. for forming epoxy gp. with OH gp. (e.g., COOH, (CO<sub>2</sub>)O, methyl carboxylate ester) and functional gps. for forming at least 2 ester gps. (e.g., terephthalic, isophthalic, tetrahydrophthalic, hexahydrophthalic, trimellitic or pyromellitic acid or anhydride, adipic, sebacic, azelaic, succinic or maleic acid or anhydride, dimethyl isophthalate, dimethyl terephthalate, etc.); (A2) an OH-contg. cpd. (e.g., ethylene glycol, diethylene glycol, polyethylene glycol, 1,6-hexanediol, cyclohexanone dimethanol, propylene glycol, butylene diglycol, trimethylolethane, neopentyl glycol, sorbitol, tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate, diethanolamine, diisopropanolamine, bisphenol A, bisphenol F, etc.); and opt. (A3) a fatty acid or fatty acid ester (e.g., fatty acid(s) derived from safflower oil, linseed oil, soybean oil, perilla oil, corn oil, tall oil, sunflower oil, cottonseed oil, tung oil, coconut oil, olive oil, palm oil, etc.). It has an acid value of 10-150, an OH value of 10-500 and a number average molecular wt. of 500-100000. (B) contains at least one epoxy gp. on an alicyclic hydrocarbon ring of formula (I) and at least one epoxy gp. coupled directly with a C atom forming an alicyclic hydrocarbon gp. of formula (II) or a reaction prod. of such an alicyclic hydrocarbon with a polyisocyanate cpd., (B) is e.g., a cpd. of formulae (a)-(c), etc., (C) is e.g., of formula (R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>R<sub>12</sub>R<sub>13</sub>N(+))X(-), where R<sub>10</sub>-R<sub>13</sub> are hydrocarbon; and X(-) is an anion.  
     - ADVANTAGE - The paint compsn. has high storage stability and curability at lower temps. and it forms no by-prod. by the conventional condensn. reaction of OH and NH<sub>2</sub> to provide highly aesthetic film free from foam and contraction.  
     - (Dwg.0/0)  
 IW - AQUEOUS HEAT CURE PAINT COMPOSITION HIGH STORAGE STABILISED COMPRISE POLYESTER RESIN CONTAIN HYDROXY CARBOXYLIC ACID GROUP QUATERNARY AMMONIUM COMPOUND ALICYCLIC EPOXIDE  
 PN - JP4359075 A 19921211 DW199304 C09D163/00 014pp  
 IC - C08G59/14 ; C09D163/00 ; C09D167/02 ; C09D175/06  
 PA - (KAPA ) KANSAI PAINT CO LTD

## © PAJ / JPO

PN - JP4359075 A 19921211  
 TI - THERMOSETTING AQUEOUS COATING COMPOUND COMPOSITION  
 AB - PURPOSE:To obtain the title composition excellent in storage stability and low-temperature curing properties of coating film, comprising a polyester resin containing a hydroxyl group and a carboxyl group, an alicyclic polyepoxide and a quaternary ammonium compound as essential components.

- CONSTITUTION: A thermosetting aqueous coating compound composition comprising (A) a polyester resin containing a hydroxyl group and a carboxyl group, (B) an alicyclic polyepoxide, preferably a polyepoxy compound containing two or more epoxy groups on an alicyclic hydrocarbon ring and/or epoxy groups directly bonded to a carbon atom forming an alicyclic hydrocarbon ring and (C) a quaternary ammonium compound such as tetramethylammonium chloride as essential components, providing a coating film having excellent decorative properties free from defects such as solvent popping, shrinkage, etc.

I - C09D163/00 ;C08G59/14 ;C09D163/00 ;C09D167/02 ;C09D175/00 ;C09D175/06

PA - KANSAI PAINT CO LTD

IN - INOUE YUTAKA; others: 03

ABD - 19930507

ABV - 017221

GR - C1054

AP - JP19900417018 19901228

PD - 1992-12-11

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-359075

(43) 公開日 平成4年(1992)12月11日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 163/00	P J X	8416-4 J		
C 08 G 59/14	N H B	8416-4 J		
C 09 D 163/00	P J A	8416-4 J		
	P K L	8416-4 J		
167/02	P K Y	8933-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平2-417018

(22) 出願日 平成2年(1990)12月28日

(71) 出願人 000001409  
関西ペイント株式会社  
兵庫県尼崎市神崎町33番1号  
(72) 発明者 井上 裕  
神奈川県平塚市八幡4丁目17番1号 関西  
ペイント株式会社内  
(72) 発明者 西田 礼二郎  
神奈川県平塚市八幡4丁目17番1号 関西  
ペイント株式会社内  
(72) 発明者 原川 浩美  
神奈川県平塚市八幡4丁目17番1号 関西  
ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化形水性塗料組成物

(57) 【要約】

【構成】 水酸基及びカルボキシル基を有するポリエス  
テル系樹脂、脂環式ポリエポキシド及び第4級アンモニ  
ウム化合物を含有する熱硬化形水性塗料組成物。

【効果】 貯蔵安定性及び塗膜の低温硬化性が優れる。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸基及びカルボキシル基を有するポリエステル系樹脂(A)、脂環式ポリエポキシド(B)及び第4級アンモニウム化合物(C)を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化形水性塗料組成物。

【請求項2】 脂環式ポリエポキシド(B)が脂環式炭化水素環上にあるエポキシ基及び/又は脂環式炭化水素環を形成する炭素原子に直接結合したエポキシ基を1分子中に少なくとも2個有するポリエポキシ化合物である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 脂環式ポリエポキシド(B)が脂環式炭化水素環上にあるエポキシ基及び/又は脂環式炭化水素環を形成する炭素原子に直接結合したエポキシ基と水酸基とを有する水酸基含有脂環式エポキシ化合物に、ポリイソシアネート化合物を反応させて得られる反応物である請求項1記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規な熱硬化形水性塗料組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 水性塗料は、水を媒体としているため、特に、作業環境の悪化及び火災の危険性などの恐れがないことから広く使用されている。

【0003】 従来、水性塗料としては、水酸基含有ポリカルボン酸樹脂及びアミノアルデヒド樹脂を含む樹脂組成物をアミン化合物で中和後、水中に分散させた塗料が知られている。しかしながら、このものは180℃以上の温度で焼付けることが必要であるとともに得られる塗膜の耐熱性、耐酸性などの化学的性質に劣るという欠点がある。また、上記従来の塗料において、アミノアルデヒド樹脂に代えてビスフェノールエピクロルヒドリン型エポキシ樹脂を用いたものは貯蔵中に塗料系が増粘、ゲル化し実用的な水性塗料を与えない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、水性塗料組成物、貯蔵安定性及び塗膜の硬化性のバランスの取れた性能の向上を目的としてなされたものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、水酸基及びカルボキシル基を有するポリエステル系樹脂に、架橋剤として脂環式ポリエポキシド及び反応触媒として第4級アンモニウム化合物を配合した熱硬化性樹脂組成物を含む水性塗料組成物が、上記の目的を達成しうるものであることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち、本発明は、水酸基及びカルボキシル基を有するポリエステル系樹脂(A)、脂環式ポリエポキシド(B)及び第4級アンモニウム化合物(C)を必須成分として含有することを特徴とする熱硬化形水性塗

50

料組成物に関する。

【0007】 本発明組成物で用いる樹脂(A)は、水酸基及びカルボキシル基を有するポリエステル系樹脂すれば特に制約されず、例えばポリエステル系樹脂をベースとする従来から公知の任意の樹脂を使用することができる。

10

【0008】 該ポリエステル系樹脂としては、水酸基と反応してエポキシ基を生成する官能基(例えばカルボキシル基、無水カルボキシル基、カルボン酸メチルエステル基など)を有し、かつ、エステル基が2個以上生成するように見合うだけの該官能基が分子中に存在する化合物(a)、水酸基含有化合物(b)及び必要に応じて脂肪酸及び/又は脂肪酸メチルエステル(c)を原料として水酸基及びカルボキシル基を含有するようにエステル化もしくはエステル交換反応により得られるポリエステル樹脂、該水酸基及びカルボキシル基を有するポリエステル樹脂とその他の樹脂とを反応させて得られる変性ポリエステル樹脂などが使用できる。

20

【0009】 上記化合物(a)としては、例えば(無水)フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロ(無水)フタル酸、ヘキサヒドロ(無水)フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ(無水)フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ(無水)フタル酸、3-メチルテトラヒドロ(無水)フタル酸、(無水)トリメリット酸、(無水)ビロメリット酸、(無水)ヘット酸、(無水)ハイミック酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチルなどが挙げられる。

30

【0010】 化合物(b)としては、1分子中に2個以上のアルコール性又はフェノール性水酸基を有する化合物であり、具体的には、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ペンタシジオール、シクロヘキサンジメタノール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ブチレンジグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ネオペンチルグリコール、ソルビトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどが挙げられる。

40

【0011】 化合物(c)としては、例えばサフラワー油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、ダイズ油脂肪酸、エノ油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、トール油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、キリ油脂肪酸などの(半)乾性油脂肪酸、ヤシ油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、パーム油脂肪酸、P-ter 安息香酸などが使用できる。これらの中でも塗膜性能の向上の観念から(半)乾性油脂肪酸を用いることが好ましい。

【0012】また、上記した以外にもトリエチレンテトラミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミンなどの水酸基とアミノ基又はアミノ基を有する多官能アミン化合物、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシラン、ジフェノールジメトキシシランなどのアルコキシシラン及びこれらの加水分解物及びこれらの低縮合物なども必要に応じて使用できる。

【0013】上記変性ポリエスチル樹脂で用いるその他の樹脂は、ポリエスチル樹脂の水酸基又はカルボキシル基と相補的に反応する基を有する樹脂であり、具体的にはイソシアネート基、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基などから選ばれる少なくとも1種以上の官能基を1分子中に少なくとも1個有するものが使用できる。これらの官能基を有する樹脂としては、例えばビニル系樹脂、フッ素系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、エポキシ系樹脂などが挙げられる。ポリエスチル樹脂とその他の樹脂との反応は、ポリエスチル樹脂中の水酸基又はカルボキシル基の一部を用いて、水酸基及びカルボキシル基が残存するように反応させることによって得ることができる。

【0014】また、上記した以外にも例えば水酸基及びカルボキシル基を有するポリエスチル樹脂の存在下でビニル単量体（例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、グリシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、スチレン、（メタ）アクリロニトリルなど）を重合させることによって得られる変性ポリエスチル樹脂やマレイン化アルキド樹脂などが使用できる。

【0015】樹脂（A）は一般に、酸価が約1～約150、好ましくは約10～約110の範囲内にあり、水酸基価が約10～500、好ましくは約20～約200の範囲内にあるのが望ましい。酸価が約1より小さいと水性化が困難になり、他方、酸価が約150より大きくなると塗料の貯蔵安定性が悪くなるのであまり好ましくない。また、水酸基価が約10より小さいと塗膜の硬化性が低下し硬度、耐屈曲性などの塗膜性能が低下する傾向がみられ、他方、水酸基価が約500より大きくなると耐水性、耐食性などの塗膜性能が低下するのであまり好ましくない。

【0016】また、樹脂（A）は一般に数平均分子量が約500～約100,000、好ましくは約1,000～約80,000の範囲内にあり、軟化点が130℃以下、好ましくは約115℃以下であるのが好ましい。数平均分子量が約500より小さいと硬度、耐屈曲性、耐

食性などの塗膜性能が低下しやすく、他方、数平均分子量が約100,000より大きくなると平滑性などの塗膜外観が悪くなる傾向がみられる。また、軟化点が約130℃より高いと平滑性などの塗膜外観が悪くなりやすい。

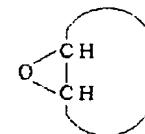
【0017】樹脂（A）は上記水酸基及びカルボキシル基以外に、フェノール性水酸基、ヒドロキシシラン基、アミノ基、アミド基などの官能基を有することもできる。

【0018】本発明で用いるポリエスチル系樹脂（A）は従来から公知の任意の樹脂と混合して使用できる。好ましい具体例としてはビニル系樹脂、フッ素系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、エポキシ系樹脂などが挙げられる。また、これらの樹脂は水酸基、カルボキシル基などの官能基を有することもできる。これらの樹脂の配合割合は、通常、ポリエスチル系樹脂100重量部に対して約100重量部以下の範囲で配合することが好ましい。

【0019】本発明組成物で用いる脂環式ポリエポキシド（B）は、脂環式炭化水素環上にあるエポキシ基及び脂環式炭化水素環を形成する炭素原子に直接結合したエポキシ基から選ばれる少なくとも1種以上のエポキシ基を1分子中に少なくとも2個以上有するものであり、該脂環式炭化水素環は3員の小員環のものから7員環又はそれ以上のものであってもよく、また、該環は、単環でも多環でもよく、更に環が有構成水素環を構成してよい。該脂環式炭化水素環上にあるエポキシ基としては、例えば式

【0020】

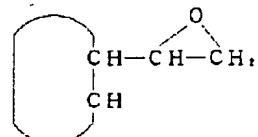
【化1】



で示される基が含まれ、また、脂環式炭化水素環を形成する炭素原子に直接結合したエポキシ基としては、例えば式

【0021】

【化2】

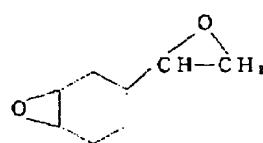


で示される基が挙げられる。

【0022】脂環式ポリエポキシド（B）としては、工業的に入手可能なものを使用することができ、そのような脂環式ポリエポキシド（B）の具体例としては下記のものを例示することができる。

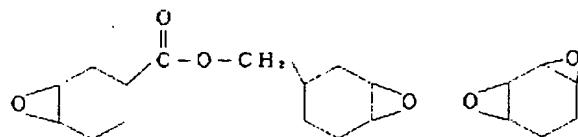
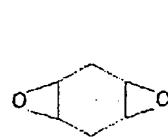
5

【0023】

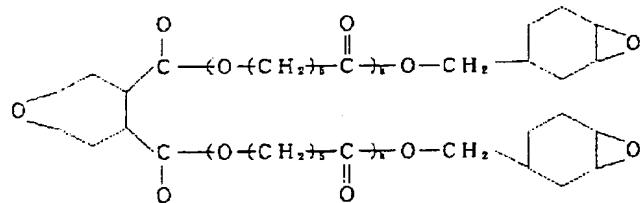
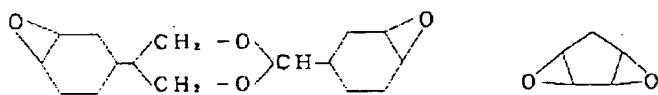
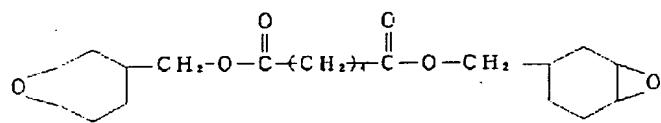
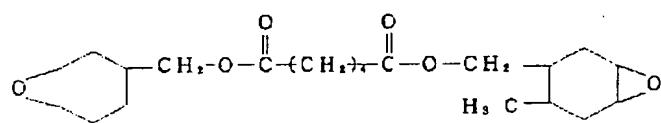
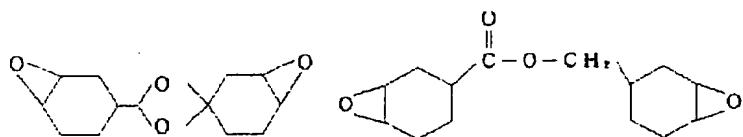


6

【化3】



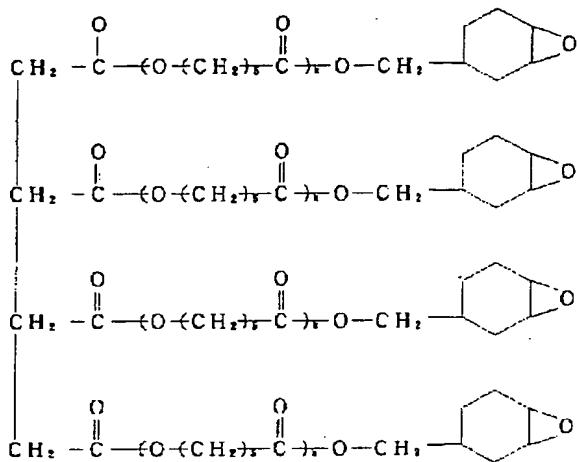
【化4】



【化5】

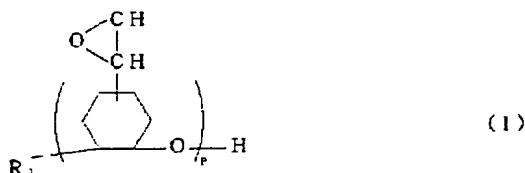
7

8



(式中、kは0~15の整数である)

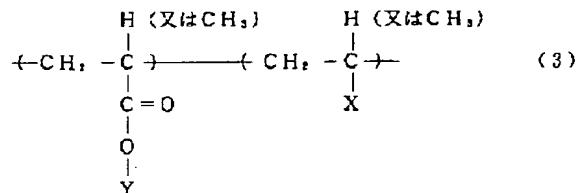
及び下記単位式(1)、(2)又は(3)をもつ化合物  
【化6】  
【0023】



(式中、R1は活性水素を有する有機基であり、Pは2~100である。)



(式中、Pは前記と同様の意味を示す。)



(式中、Yは脂環式エポキシ残基であり、Xは $-\text{C}(\text{O})-\text{OR}_2$ 、  
 $-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{OR}_1$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ 又は $-\text{O}-\text{R}_1$ であり、  
 $\text{R}_1$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキル基又はシクロアルキル基であり、 $\text{R}_2$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アル  
キルもどとであり、nは0~100であり、mは5~100である。)  
など。

単位式(3)におけるYは $-\text{C}(\text{O})-\text{OR}_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{OR}_1$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ 、  
 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ などの脂環式エポキシ基を有する有機基である。

9

【0024】上記単位式(1)～(3)を有する化合物としては、特願平1-209667号明細書に記載されたもの、例えば下記したものが挙げられる。

【0025】単位式(1)を有する化合物としては、活性水素を有する有機化合物を開始剤にし、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドを開環重合させることによって得られるビニル基側鎖を有するポリシクロヘキセンオキサイド開環重合体を過酸、ハイドロパーオキサイド等の酸化剤でエポキシ化することによって製造したものが使用できる。

【0026】該活性水素を有する有機化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサンノールなどの1価のアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオベンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコールの如きアルコール類；フェノール、クレゾール、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどの如きフェノール類；ギ酸、酢酸、マレイン酸、アジピン酸、ドテカン2酸、トリメリット酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの如きカルボン酸類などが挙げられる。

【0027】また、開環重合は、通常、エチルアミン、プロピルアミン、カ性カリ、ビリジンなどの塩基類、ギ酸、酢酸、硫酸、塩酸などの酸類、ナトリウムメチラートなどのアルカリ金属アルコラート類、3フッ化ホウ素、塩化亜鉛、塩化アルミニウムなどのルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウムなどの有機金属などの触媒存在下で、一般に約-70～約200℃、好ましくは約-30℃～約100℃の範囲で行なうことができる。

【0028】単位式(1)を有する化合物は数平均分子量が一般に約400～約100,000、特に約700～約50,000の範囲内にあるものが好ましい。

【0029】単位式(1)を有する化合物としては、例えばEHPE-3150, EHPE-3100, EHP

10

E-1150(以上、ダイセル化学工業(株)社製、商標名)などが挙げられる。

【0030】単位式(2)を有する化合物としては、ビニル3,4-エポキシシクロヘキシルをラジカル重合反応させることによって製造できる。該ラジカル重合反応は通常のアクリル樹脂やビニル樹脂等の重合性不飽和結合に基く重合反応と同様の方法、条件を用いて製造することができる。このような重合反応の一例として、各単体量体成分を有機溶剤に溶解もしくは分散せしめ、ラジカル重合開始剤の存在下で60～180℃程度の温度で攪拌しながら加熱する方法を示すことができる。反応時間は通常1～10時間程度とすることができます。また、有機溶剤としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、エチレン系溶媒、炭化水素系溶媒等を使用できる。炭化水素系溶媒を用いる場合には、溶解性の点から他の溶媒を併用することが好ましい。さらに、ラジカル開始剤として通常用いられているものをいずれも用いることができる。その具体例として、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物；アゾイソブチルニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等を示すことができる。

【0031】単位式(3)を有する化合物としては、同一分子中に脂環式エポキシ基と重合性不飽和基とをそれぞれ1個以上有する化合物(以下、「重合性エポキシモノマー」と略すことがある。)を $\text{CH}_2 = \text{CHX}$ 又は $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3 \text{ X}$ (式中Xは前記と同様の意味を表わす。)とラジカル重合反応させることによって製造できる。

【0032】重合性エポキシモノマーは、例えば(メタ)アクリル酸及びエポキシ基と水酸基を有する化合物(例えば下記一般式(16)～(23)の前駆体であるエポキシ基化される前の不飽和基をもつ化合物とを反応させて後に不飽和基をエポキシとして製造したものが使用できる。

【0033】重合性エポキシモノマーとしては、例えば下記一般式で表わされるものが挙げられる。

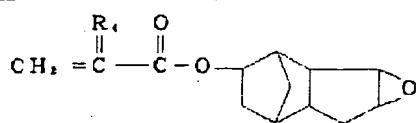
【0034】

【化7】

(7)

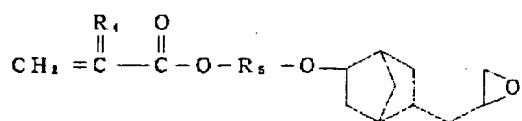
特開平4-359075

11

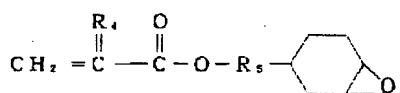


12

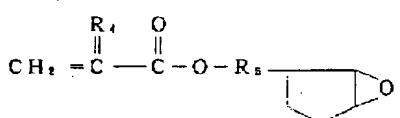
(4)



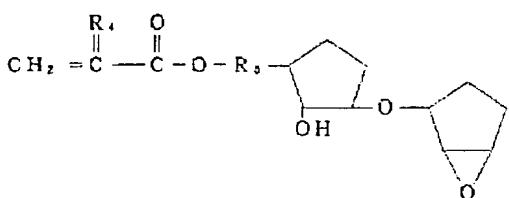
(5)



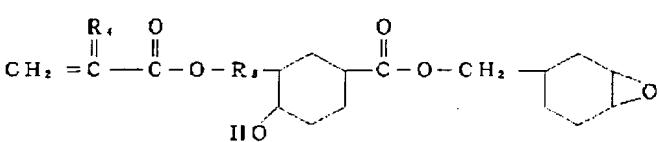
(6)



(7)



(8)



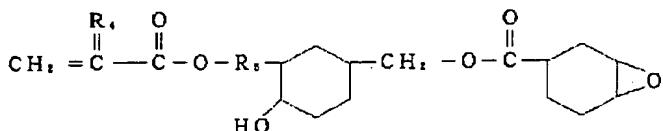
(9)



【化8】

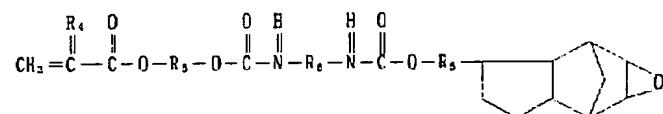
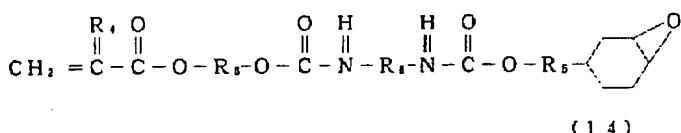
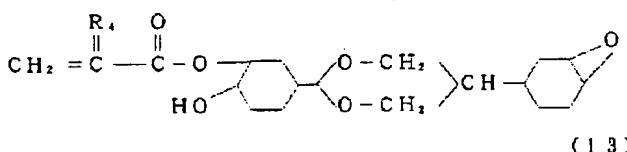
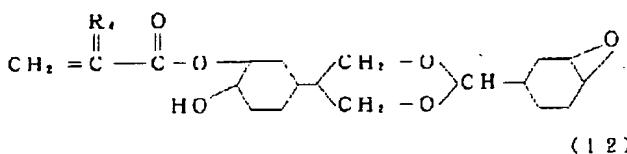
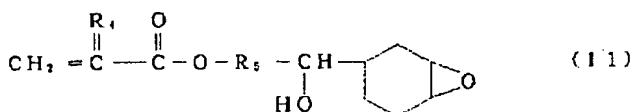
30

13



14

( 1 0 )



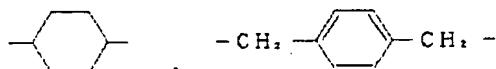
( 1 5 )

〔0035〕上記一般式中、 $R_4$  は水素原子又はメチル基を表わし、 $R_5$  は炭素数 1～6 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基を表わし、 $R_6$  は炭素数 1～10 の 2 価の炭化水素基を表わす。

〔0036〕上記重合性エポキシモノマーにおいて、R<sub>6</sub> によって表わされる炭素数1～6の2価の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状又は分枝鎖状のアルキレン基、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基等を挙げることができる。また、R<sub>6</sub> によって表わされる炭素数1～10の2価の炭化水素基としては、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ポリメチレン、フェニレン、

[0037]

【化9】



基等を挙げることができる。

【0038】上記重合性エポキシモノマーの具体例としては、好ましくは3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートおよび3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートなどがあげられる。これらの市販品として、例えば、ダイセル化学工業製のMETHB、AETHB(いずれも商品名)等があげられる。

40

〔0039〕また、上記重合性エポキシモノマーとラジカル重合反応させる $\text{CH}_2 = \text{CHX}$ 又は $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3 \text{X}$ 及び単位式(2)において、「 $\text{C}_{1-18}$ アルキル基」としては、直鎖状又は分枝状のいずれのタイプであってもよく、例えばメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ベンチル、イソベンチル、ネオベンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-ノニル、n-オクチル、n-デシル、トリデシル、テトラデシル、n-ヘキサデシル、n-オクタデシルなどの基が挙げられる。「シクロアルキル基」としては一般に

15

プロピル、シクロブチル、シクロヘキシルなどの基が挙げられる。また「C<sub>1-18</sub>アルキレン基」としては、前記同様のものが挙げられる。

【0040】上記CH<sub>2</sub>=CHX及びCH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>X化合物としては例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル等の如き(メタ)アクリル酸のアルキルエステル類；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの如き(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどの如きアルキルビニルエーテル類、ステレン及び酢酸ビニルなどが挙げられる。

10

\* 【0041】上記ラジカル重合反応は、前記単位式(2)に記載と同様のラジカル重合反応によって行なうことができる。

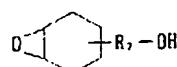
【0042】上記単位式(1)及び(2)を有する化合物は、数平均分子量約3,000～約100,000、特に約4,000～約50,000の範囲内にあるものが好ましい。

【0043】更に本発明組成物で用いる脂環式ポリエポキシ(B)として、脂環式炭化水素環上にあるエポキシ基及び/又は脂環式炭化水素環を形成する炭素原子に直接結合したエポキシ基と水酸基を1分子中にそれぞれ1個以上有する化合物にポリイソシアネート化合物を反応させて得られるものも使用できる。該エポキシ基と水酸基を有する化合物としては、例えば、下記一般式で示されるものが挙げられる。

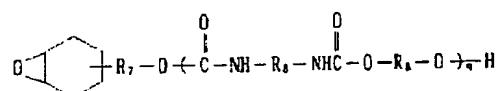
【0044】

【化10】

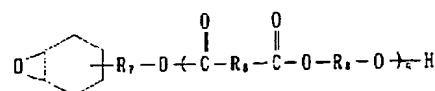
(16)



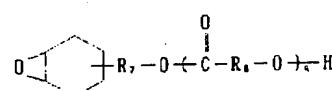
(17)



(18)



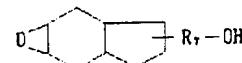
(19)



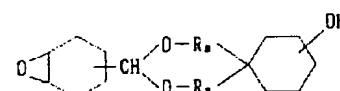
(20)



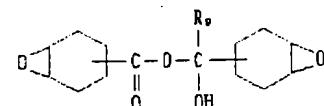
(21)



(22)



(23)



〔式中、R<sub>7</sub>はC<sub>1-20</sub>の2価の炭化水素基を表わし、R<sub>8</sub>は同一もしくは相異なり、各々C<sub>1-8</sub>の2価の炭化水素基を表わし、R<sub>9</sub>は水素原子又はメチル基を表わし、8は1～10の整数である〕

【0045】上記一般式において2価の炭化水素基としては、例えばアルキレン基、環状アルキレン基、フェニレン基、置換フェニレン基等が挙げられる。該アルキレン基は直鎖状もしくは分枝状のものであることができ、

50

具体的にC<sub>1-8</sub>のものとしては例えばメタレン、エチレン、エチルエチレン、プロピレン、ブチレン、ベンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレンなどが挙げられ、またC<sub>1-20</sub>のものとしては、例えば上記C<sub>1-8</sub>のものに加えて、デカンメチレン、ドデカンメチレン、テトラデカンメチレン、オクタデカンメチレンなどが挙げられる。

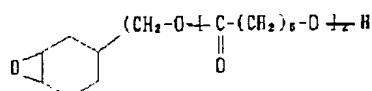
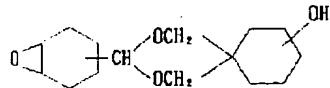
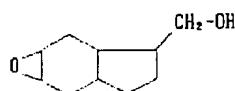
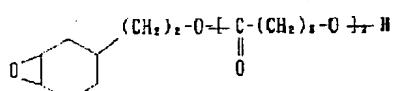
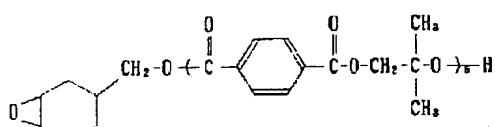
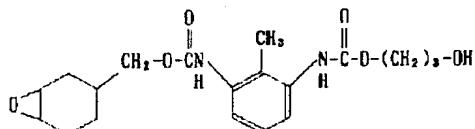
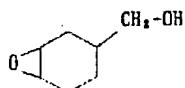
【0046】上記一般式で表わされる水酸基含有脂環式

17

エポキシ化合物の好適な具体例として次のものが挙げられる。

【0047】

【化11】



【0048】上記水酸基含有脂環式エポキシ化合物と反応されて脂環式ポリエポキシ（B）を得るためのポリイソシアネート化合物は1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物であり、該化合物は脂肪族系、脂環族系、芳香族系及び芳香族系-脂肪族系のいずれのタイプのポリイソシアネート化合物であってもよく、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサンメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネートなどの脂肪

18

族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート化合物；トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物；キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの芳香族-脂肪族ジイソシアネート化合物などが挙げられる。また、上記した以外にも、上記ジイソシアネート化合物とポリオール（例えばエチレングリコール、トリメチロールプロパンなど）との付加物、上記脂肪族ジイソシアネート化合物又は脂肪族ジイソシアネート化合物のビウレット化合物又はイソシアヌレート化合物などのポリイソシアネートも使用することができる、これらの中でも変質性が少なく耐候性に優れた塗膜が得られることから脂肪族系、脂環族系及び芳香族-脂肪族系のポリイソシアネート化合物を用いることが望ましい。

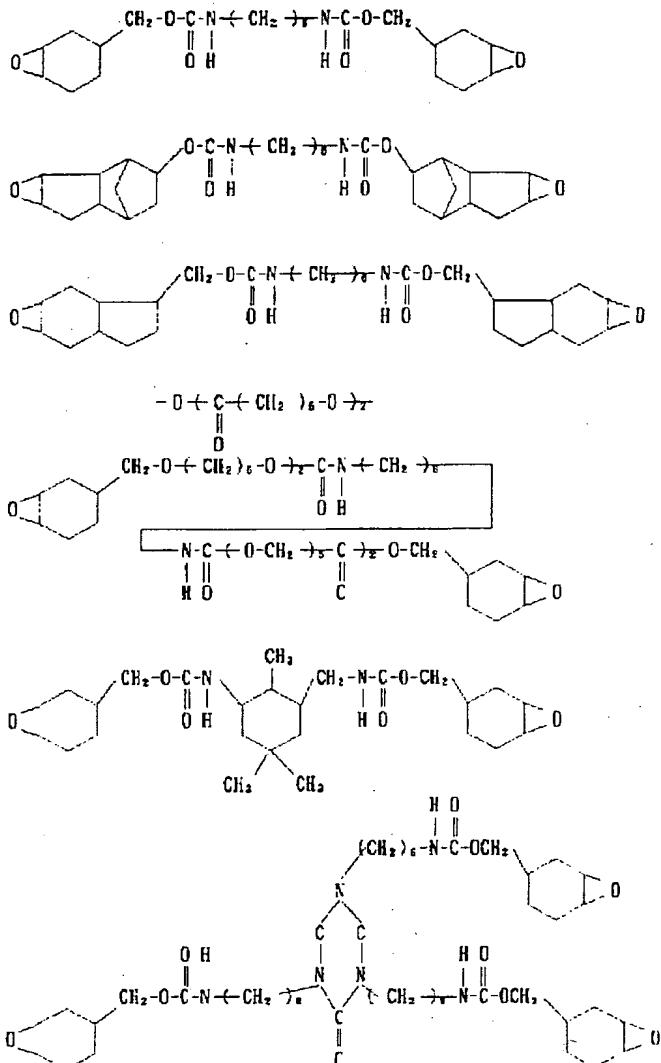
【0049】前記の水酸基含有脂環式エポキシ化合物とポリイソシアネート化合物との反応は、従来からそれ自体既知の水酸基とイソシアネート基との反応によって行なうことができ、例えば水酸基含有脂環式エポキシ化合物とポリイソシアネート化合物との混合物を窒素雰囲気中でイソシアネート基が実質的になくなるまで、例えば室温ないし180℃程度の温度で約10分間～約24時間反応を続けることによって行なうことができる。上記混合物は、例えば活性水素を含有しないエステル系、ケトン系、エーテル系、芳香族炭化水素系などの不活性有機溶剤に溶解又は分散した有機溶剤溶液として使用することができる。また、該反応には、例えばジブチルズラウレート、ジブチルスズ-2-エチルヘキソエート、オクテン酸鉛、ナフテン酸亜鉛などの有機金属を反応触媒として配合することができる。

【0050】該水酸基含有脂環式エポキシ化合物とポリイソシアネート化合物との配合割合は厳密に制限されるものではないが、一般には、エポキシ化合物中の水酸基とポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基との当量比が約0.9～約1:1の範囲内になるように配合するのが望ましい。

【0051】上記水酸基含有脂環式エポキシ化合物とポリイソシアネート化合物との反応物としては次のものが挙げられる。

【0052】

【化12】



など

【0053】該水酸基含有脂環式エポキシ化合物とポリイソシアネート化合物との反応物は、数平均分子量約200～約20,000、特に約300～約10,000の範囲内にあるものが好ましい。

【0054】以上述べた脂環式ポリエポキシ(B)は、1分子中に該脂環族エポキシ基が平均2個以上、好ましくは平均2～2000個、更に好ましくは平均2～400個の範囲である。エポキシ基が平均2個未満になると塗膜の硬化性が低下し硬度、耐屈曲性、耐食性などの性能が悪くなる。

【0055】また、該脂環族ポリエポキシド(B)は、軟化点が約130℃以下、好ましくは約115℃以下の範囲のものが良い。軟化点が約130℃を上回ると塗膜の平滑性が低下する恐れがあるので好ましくない。

【0056】本発明において前記樹脂(A)及び脂環式ポリエポキシド(B)は、両者の総合計量換算で、一般に樹脂(A)約40～97重量%、好ましくは約50～

約95重量%、更に好ましくは約60～約90重量%、該ポリエポキシド(B)約3～約60重量%、好ましくは約5～約50重量%、更に好ましくは約10～約40重量%の範囲内で配合するのが好ましい。上記した範囲をはずれると塗膜の硬化性が低下し、塗膜の耐水性、耐食性、耐屈曲性などの性能が悪くなる恐れがあるので好ましくない。

【0057】本発明組成物で用いる第4級アンモニウム化合物(C)は、一般式 $[R_{10}R_{11}R_{12}R_{13}N^+]\text{X}^-$ で示されるものを使用することができる。上記式中、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ はそれぞれ炭化水素基を表し、これらは同一もしくは相異なっていてもよい。

【0058】上記炭化水素基としては、特に限定されないが、好ましくは $C_{1-16}$ アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。 $C_{1-16}$ アルキル基及びシクロアルキル基としては前記と同じ基が挙げられる。アリール基としては単環及び多環

21

のいずれのタイプであってもよく、例えばフェニル、トルイル、キシリル、ナフチルなどの基が挙げられる。また、アラルキル基は上記アリール基で置換されたアルキル基であり、例えば、ベンジル、フェネチルなどの基が挙げられる。

【0059】また、上記炭化水素基はヒドロキシ基で置換されていてもよく、例えばヒドロキシアルキル基が包含される。

【0060】Xはハロゲンイオン又は酸の陰イオン残基を示し、例えばCl、Br、F、I、SO<sub>4</sub>、HSO<sub>4</sub>、NO<sub>3</sub>、PO<sub>4</sub>、ClO<sub>4</sub>、HCOO、CH<sub>3</sub>COO、OHなどが挙げられる。

【0061】しかして、該第4級アンモニウム化合物(C)の具体例としては、例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、テトラエチルアンモニウムフルオライド、テトラエチルオダイドなどの如きテトラアルキルアンモニウムハライド；酢酸テトラメチルアンモニウム、ギ酸テトラエチルアンモニウムなどの如きテトラアルキルアンモニウム有機酸塩；硫酸水素テトラメチルアンモニウム、硫酸水素テトラエチルアンモニウム、硝酸テトラメチルアンモニウム、硝酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、リン酸テトラエチルアンモニウムなどの如きテトラアルキルアンモニウム無機酸塩；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソアミルアンモニウムヒドロキシド、テトラドデシルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、モノヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、モノヒドロキシエチルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、ジヒドロキシエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジヒドロキシエチルジエチルアンモニウムヒドロキシド、トリヒドロキシエチルモノメチルアンモニウムヒドロキシド、トリヒドロキシエチルモノエチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエチルアンモニウムヒドロキシド、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムヒドロキシなどが挙げられる。

【0062】上記した第4級アンモニウム化合物(C)の中で(ヒドロキシ)アルキルアンモニウムヒドロキシドは、樹脂(A)及びポリエポキシド(B)を水中に容易に分散させ、貯蔵安定性に優れた塗料組成物を与

50

22

え、しかも耐水性、耐食性等に優れた塗膜を形成できるという利点を有しており、特に好適に使用することができる。

【0063】また、第4級アンモニウム化合物(C)は、通常、前記樹脂(A)、ポリエポキシド(B)及び第4級アンモニウム化合物(C)の総合計量基準で、一般に約0.01～約10重量%、好ましくは約0.1～約7重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲内の量で配合することができる。

【0064】本発明組成物は、例えば、樹脂(A)を有機溶剤に溶解もしくは分散した溶液に、ポリエポキシド(B)を混合し、又はポリエポキシド(B)を有機溶剤に溶解もしくは分散した溶液を混合し、次に得られる混合物に第4級アンモニウム化合物(C)及び必要に応じて中和剤を配合し、水中に分散することによって得ることができる。上記樹脂(A)またはポリエポキシド樹脂(B)を溶解又は分散するために使用しうる有機溶剤は、これらの樹脂が有する官能基に対して実質的に不活性の有機溶剤が好適であり、具体的には、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、炭化水素系溶剤などが挙げられる。これらの中でも特にアルコール系溶剤、エーテル系溶剤などの親水性溶剤を主たる溶剤として用いることが好ましい。一方、中和剤としては、例えば、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルプロパノールアミン、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。さらに、既に述べたとおり第4級アンモニウム化合物(C)として(ヒドロキシ)アルキルアンモニウムヒドロキシドを用いると、中和剤を特に使用しなくとも樹脂成分を水中に分散化することができる。また、必要に応じて第4級アンモニウム化合物(C)と上記中和剤とを組合わせて使用することもできる。

【0065】本発明組成物には、例えば要求される性能に応じてポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物、ポリカブロラクトンポリオール、ポリカーボネートジオール、ポリウレタンポリオール、ビニルアルコール(共)重合体、スチレン-アリルアルコール共重合体などのカルボキシル基を含まないポリオール樹脂などを配合することもできる。また、より低温で塗膜を硬化させることを目的として、フェノール化合物(例えばカテコールなど)、シラノール化合物(例えばジフェニルシランジオールなど)、金属キレート化合物(例えばA1、Ti、V、Fe、Zn、Zr、Snなどの金属類とアセト酢酸エチル、トリフルオロアセチルアセトン、ジベンゾイルアセチルアセトンなどのβ-ジケトンとのキレート化物など)などの(助)触媒を使用することもできる。該(助)触媒は通常、樹脂(A)及びエポキシ樹脂(B)の合計100重

量部に対して通常、約0.01～約1.0重量部の範囲内で配合することができる。また、必要に応じて公知のアミノ樹脂、ブロックイソシアネート化合物などの架橋の併用も可能である。

【0066】更に、本発明組成物には、必要に応じて着色顔料（例えばチタン白、カーボンブラック、ベンガラなど）、体质顔料（例えばクレー、タルク、シリカなど）、及びその他の塗料用添加剤（例えば顔料分散剤、ハジキ防止剤、流動性調整剤など）などを含ませることもできる。

【0067】本発明組成物を用いて塗膜形成する方法は、特に制限はなく、例えば、電着塗装、スプレー塗装、浸漬塗装、ローラー塗装、刷毛塗装などの手段で基材表面に塗布、乾燥することによって実施することができる。塗装膜厚は、特に制限はないが、通常、1.0～1.00μmの範囲内で十分と思われる。塗膜の乾燥は、通常、約120℃では約30分間、約180℃では約10分間で行なうことができる。塗布すべき基材もまた特に制限されないが、好ましくは鉄鋼、アルミニウム、アルマイド、銅、鉄鋼の表面に亜鉛、スズ、クロム、アルミニウムなどをメッキしたメッキ鋼、或いは鉄鋼の表面をクロム酸、リン酸で化学処理或いは電解処理したものなどの広範の金属類に適用することができる。

#### 【0068】

【作用及び発明の効果】本発明組成物において、樹脂(A)中のカルボキシル基及び第4級アンモニウム塩の存在下での樹脂(A)中の水酸基及びポリエポキシド(B)中の脂環式エポキシ基との反応は、室温程度の温度ではほとんど進行せず、また120℃程度の温度で焼付けると急速に進行するものと考えられ、このために本発明組成物は貯蔵安定性及び塗膜低温硬化性に優れるとといった効果を発現するものと推察される。また、上記反応はイオン反応であることから、従来の水酸基とアミノ基との縮合反応により副生成物を生じる恐れが全くなく、その結果としてワキ、チヂミなどの欠陥のない美粧性に優れた塗膜が得られるとともにその塗膜の物理的及び化学的性質が優れるといった利点がある。

#### 【0069】

【実施例】次に、実施例を掲げて本発明を詳しく説明する。実施例及び比較例中の「部」及び「%」は重量基準である。

#### 【0070】実施例1

エチレングリコール18.9部、トリメチロールプロパン17.9部、無水フタル酸、54.9部、無水トリメリット酸8.3部の混合物を窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら160～230℃で10時間反応させて二塩基酸比0.90、酸価40、水酸基価115のポリエステル樹脂を得た。次に得られたポリエステル樹脂をブチルセロソルブに溶解し、固体分70%のポリエステル樹脂溶液を得た。

【0071】次に、上記70%ポリエステル樹脂溶液4.2部にEHP-E-3150（エポキシ化ポリビニルシクロヘキセンオキシド、エポキシ当量190、平均分子量約1500；ダイセル化学工業（株）製商品名）2.5部をメチルプロパノール6.3部に溶解した80%EHP-E-3150溶液31.3部を加え、更に、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの20%水溶液33.9部を加え攪拌しながら、脱イオン水211部を加えて固体分30%、平均粒子径0.10μmの塗料を得た。

#### 【0072】実施例2

エチレングリコール12.6部、グリセリン12.4部、無水フタル酸、40.0部、無水トリメリット酸6.6部、大豆油脂脂肪酸28.4部の混合物を窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら160～230℃で12時間反応させて二塩基酸比0.85、酸価31、水酸基価7.1、油長（樹脂中に含まれる脂肪酸成分の量%）31のアルキド樹脂を得た。次に得られたアルキド樹脂をブチルセロソルブに溶解し70%のアルキド樹脂を得た。

【0073】次に、実施例1において70%ポリエステル樹脂溶液を上記70%アルキド樹脂溶液に同量置き換えた以外は実施例1と同様の配合及び方法で固体分30%、平均粒子径0.15μmの塗料を得た。

#### 【0074】実施例3

ネオペンチルグリコール13.9部、ペンタエリスリトール4.6部、イソフタル酸23.4部、無水トリトリット酸8.1部の混合物を窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら160～230℃で12時間反応させて二塩基酸比0.85、酸価104、水酸基価155のポリエステル樹脂を得た。

【0075】イソプロパノール50部中にスチレン15部、n-ブチルアクリレート22部、2-ヒドロキシチルアクリレート10部、アクリル酸3部、アゾビスイソブチルニトリル0.5部の混合物を3時間かけて滴下し酸価47、水酸基価96.7の固体分50%のアクリル系樹脂溶液を得た。

【0076】3,4-エポキシテトラヒドロベンジルアルコール1モルとεカプロラクトン2モルとの付加物（ダイセル化学工業（株）製、エポキシ当量360）26.5部とデュラネートTPA100（ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート、旭化成（株）社製商品名イソシアネート当量185）13.5部を120℃で3時間反応し、イソシアネート価が0であることを確認してから、メタルプロパノール10部を加えて、固体分80%、エポキシ当量545のエポキシ化合物を得た。

【0077】次に上記ポリエステル樹脂50部、50%アクリル系樹脂溶液100部及び80%エポキシ化合物62部を加え、更に、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの20%水溶液34部を加え攪拌しながら、脱イ

オン水211部を加えて固形分30%、平均粒子径0.20μmの塗料を得た。

【0078】比較例

実施例2で得た70%樹脂142部にサイメル325(商品名、三井東庄(株)、アミノアルデヒド樹脂)20部及びブチルセロソルブ20部を配合した樹脂溶液にトリエチルアミン4.6部及び脱イオン水218部を配合して固形分35%の塗料を得た。

【0079】実施例及び比較例の結果を表-1に示す。

【0080】塗膜の調製

実施例及び比較例の塗料をリン酸亜鉛処理鋼板に乾燥膜厚が約20μmになるようにスプレー塗装し、表-1に記載の焼付条件で焼付けて塗膜を得た。次にこのものを塗膜性能の試験に供した。

【0081】(\*1) 貯蔵安定性: 30℃1ヶ月放置したのち塗料の沈降、分離状態を目視で観察した。また、貯蔵後の塗料を塗装、乾燥を行なって、初期の塗面状態及び塗膜性能(耐腐食性、耐屈曲性、鉛筆硬度など)の

低下の有無を調べた。

(\*2) 塗面状態: 塗膜の表面状態を目視で観察した。

(\*3) 耐腐食性: JIS Z-2371に従って試験し、塗膜のカット部からのクリープ巾片側を測定した。試験時間は800時間おこなった。

(\*4) 耐酸性: 水平に保持した塗面に1/10N硫酸水溶液を滴下し、24時間20℃に放置した後の塗面状態を観察した。

(\*5) 耐アルカリ性: 水平に保持した塗面に1/10Nカセイソーダ水溶液を滴下し、24時間20℃に放置した後の塗面状態を観察した。

(\*6) 耐屈曲性: 温度20℃の雰囲気で試験板を直角に2~3秒で折り曲げる。折り曲げ部の塗膜のハガレ、ワレなどの異常のないものを合格とした。

(\*7) 鉛筆硬度: JIS F-5400に従って試験した。

【0082】

【表1】

表-1

塗 料	実 施 例			比 較 例
	1	2	3	
塗膜焼付条件	140℃・30分	140℃・30分	130℃・30分	180℃・30分
硬化膜厚(μm)	30	35	25	25
塗面状態(*2)	良 好	良 好	良 好	チヂミ
光 沢(60°)	9.5	9.6	9.7	9.0
光 沢(20°)	8.2	8.3	8.4	8.0
耐腐食性(*3)	2mm	3mm	2.5mm	4.5mm
耐酸性(*4)	良 好	良 好	良 好	ツヤビケ・膨潤
耐アルカリ性(*5)	良 好	良 好	良 好	ツヤビケ・膨潤
耐折曲げ性(*6)	合 格	合 格	合 格	不 合 格
鉛筆硬度(*7)	F	HB	H	HB
安定性	塗料状態	○	○	△
(*1)	光 沢(60°)	9.3	9.5	8.8
	光 沢(20°)	8.0	8.2	7.8

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 5  
C 09 D 175/00  
175/06  
識別記号  
P H P  
P H W  
P H Q  
府内整理番号  
7602-4 J  
7602-4 J  
7602-4 J  
F 1  
技術表示箇所  
△

(72) 発明者 加佐利 章  
神奈川県平塚市八幡4丁目17番1号 関西  
ペイント株式会社内